

УДК 553.983, 665.6.033, 631.416.9

## ВЛИЯНИЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ВОДЫ НА СОСТАВ И РАСПРЕДЕЛЕНИЕ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ В СМОЛАХ, АСФАЛЬТЕНАХ, КЕРОГЕНАХ И ПОРОДАХ ДОМАНИКОВЫХ ОТЛОЖЕНИЙ ТАТАРСТАНА РАЗНЫХ ЛИТОЛОГИЧЕСКИХ ТИПОВ

© 2023 г. З. Р. Насырова<sup>1</sup>, Г. П. Каюкова<sup>1,2</sup>, Б. И. Гареев<sup>1</sup>, А. А. Ескин<sup>1</sup>, А. В. Вахин<sup>1</sup>

<sup>1</sup> *Институт геологии и нефтегазовых технологий Казанского Федерального Университета,  
Казань, Татарстан, РФ*

<sup>2</sup> *Институт органической и физической химии им. А. Е. Арбузова ФИЦ КазНЦ РАН, Казань, Татарстан, РФ  
\* E-mail: nzh95@yandex.ru*

Поступила в редакцию 30.09.2022  
После доработки 27.01.2023  
Принята в печать 10.02.2023

Представлены результаты сравнительных исследований изменения состава и распределения микроэлементов (МЭ) под воздействием сверхкритической воды (СКВ) при температуре 374°C и давлении 22–24 МПа в смолах, асфальтенах и керогенах доманиковых пород Татарстана разных литологических типов, отобранных из карбонатно-кремнистых отложений Ромашкинского и Тавельского месторождений и карбонатных отложений Бавлинского месторождения. Методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС) выявлены особенности распределения различных МЭ в породах и компонентах органического вещества (ОВ) пород. Среди МЭ преобладает ряд: Fe > Ti > Ni > Zn > V > Cr > Cu с концентрациями от 100 до 8600 ppm. Показано, что суммарное содержание МЭ в породах указанных месторождений составляет 1.14, 0.23 и 0.38% соответственно, в смолах — не превышает 0.3%, асфальтенах — 2%; наибольшее содержание МЭ наблюдается в керогенах — 8%. Установлено, что карбонатно-кремнистые породы разлчгых месторождений с C<sub>орг</sub> 7.07% и 1.90% отличаются максимальной концентрацией МЭ от карбонатной породы с низким содержанием (C<sub>орг</sub> — 0.33%). В тоже время, в смолах и асфальтенах карбонатной породы более высоко содержание МЭ по сравнению с образцами карбонатно-кремнистых пород. Под воздействием СКВ в керогенах пород всех типов снижаются концентрации Fe, Cu, As, Se, Pb и Bi. В преобразованных смолах и асфальтенах карбонатно-кремнистых пород заметно снижаются концентрации V и Ni, в то время как в керогенах их концентрации практически не меняются. Процессы демеаллизации приводят к перераспределению МЭ между компонентами ОВ и минеральной поверхностью пород.

**Ключевые слова:** доманиковые породы; органическое вещество; сверхкритическая вода; микроэлементы; смолы; асфальтены; кероген; экстракт

DOI: 10.53392/27823857-2023-3-1-131; EDN: OZWOZQ

### Введение

Низкопроницаемые доманиковые отложения, широко распространенные на территории Республики Татарстан, относятся к слабоизученным и «трудным» нефтематеринским породам [1–4]. Надо сказать, что на современном этапе нефтяные компаниями проводят активные опытно-промышленные изыскания методов их разработки. Плотная структура, наличие нерастворимого ОВ керогена, а также высокая металлоносность — известные особенности доманиковых пород [4–9]. Присутствие МЭ

значительно осложняет процесс переработки тяжелого нефтяного сырья, например отравляет катализаторы, снижает качество нефтепродуктов, создает неблагоприятное воздействие на окружающую среду [5]. Однако, есть и положительные аспекты, связанные с возможностью попутного извлечения из них ряда ценных промышленных металлов (V, Ni, Co, Mo и др.). Кроме того, каталитические свойства присутствующих в породах металлов практически не изучены. Они могут инициировать деструкцию высокомолекулярных компонентов ОВ в процессах их разработки тепловыми методами.

Большая часть МЭ в составе ОВ доманиковых пород сосредоточена в керогенах, меньшая — в асфальтенах и смолах [5, 10, 11]. Согласно данным работы [12] на территории Республики Татарстан преобладает так называемый ванадиевый тип нефтей: в них отношение V:Ni выше 1, а концентрация этих элементов превышает 100 и 50 г/т соответственно. В работах [4, 6, 8, 9, 12–14] показано, что состав металлов, содержащихся в нефтях, связан с исходным ОВ. Установлено, что в результате длительного соприкосновения осадков с морскими водами, металлы могли поступать в нефть из нефтемещающих пород [4, 6, 15]. Исследования авторов [6] выявили, что микроэлементный состав нефтей доманиковых отложений связан с приуроченностью месторождений к определенным тектоническим зонам. В результате миграционных процессов состав нефти обогащался МЭ, но в то же время терял их вместе с потерей части смол и асфальтенов [4, 11, 16]. Таким образом, микроэлементный состав несет в себе важную информацию об условиях формирования нефтяных залежей в доманиковых отложениях [2, 17–20].

Цель данной работы — изучение влияния сверхкритической воды (СКВ) на состав и распределение МЭ в породах разных литологических типов, содержащих твердое нерастворимое ОВ — кероген и высокомолекулярные компоненты тяжелой нефти — смолы и асфальтены.

### Объекты и методы исследования

*Объекты исследования.* Образцы пород с разных глубин доманиковых отложений франского яруса верхнего девона Ромашкинского, Тавельского и Бавлинского месторождений Татарстана (рис. 1), а также продукты преобразований ОВ данных пород в среде сверхкритической воды (СКВ).

Образец 1 отобран из высокоуглеродистых карбонатно-кремнистых отложений семилукского горизонта (1720 м) Чишминской площади, расположенной в северной части Ромашкинского месторождения. Характеризуется полиминеральным

составом: 43% кварца, 19% кальцита, 19% микроклина, 12% слюды и 6% доломита.

Образец 2 отобран из карбонатно-кремнистых отложений мендымского горизонта (1768 м) Тавельского месторождения, в региональном структурном плане входящего в состав западного склона Южно-Татарского свода. Состоит из 78% кальцита и 22% кварца.

Образец 3 отобран из карбонатных отложений франко-фаменского ярусов (1719 м) Западно-Коробковской площади Бавлинского месторождения, расположенного в юго-восточной части Татарстана. Содержит 89% кальцита, 10% доломита и 1% кварца.

*Методы исследования.* Лабораторные автоклавные эксперименты были проведены в СКВ при 374°C (давление 22–24 МПа) в нейтральной среде (азот) в течение 1 ч. Количество породы, взятой в каждый эксперимент, составило 100 г, количество воды — 130 мл.

Образцы пород до и после автоклавных экспериментов экстрагировали в аппарате Сокслета для извлечения нефтяных углеводородов (УВ) с использованием смеси органических растворителей (хлороформ, толуол и изопропанол в равных пропорциях). Полученные экстракты до и после опытов разделяли согласно ГОСТ 32269–2013 на четыре фракции: асфальтены, насыщенные УВ, ароматические соединения и полярные соединения (смолы). Асфальтены предварительно осаждали из исходных экстрактов в 40-кратном количестве *n*-гексана. Мальтены разделяли жидкостно-адсорбционной хроматографией на оксиде алюминия, прокаленном при 425°C, на насыщенные УВ (путем их элюирования *n*-гексаном); ароматические соединения (элюирование толуолом); смолы (их вытесняли с адсорбента смесью растворителей толуол + метанол, взятых в соотношении 3:1).

Выделение керогена из образцов доманиковых пород до и после автоклавных экспериментов проводили в три этапа. На первом этапе (после извлечения из породы всех растворимых органических компо-



Рис. 1. Фотографии пород.

Образцы: 1 — Чишминская площадь Ромашкинского месторождения (1720 м); 2 — Тавельское месторождение (1768 м); 3 — Западно-Коробковская площадь Бавлинского месторождения (1719 м).

нентов) проводили обработку 20%-ным раствором HCl с кипячением для разложения карбонатных минералов. На втором этапе из породы извлекали гуминовые кислоты путем обработки 0.5%-ным водным раствором NaOH. На третьем этапе извлекали силикаты путем обработки породы плавиковой и серной кислотами. Полученный черный порошок экстрагировали смесью хлороформа, толуола и изопропанола (взятых в равных пропорциях) в аппарате Сокслета в течение 72 ч. Сухой остаток после экстракции принимали за массу керогена.

В породах, керогенах, смолах и асфальтенах обнаружены следующие МЭ: Li, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Sb, Ba, Mo, Ga, Ge, As, Se, Cs, Rb, Sr, Zr, Nb, Hf, U, W, Re, Pb, Bi, Th, Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu. Их концентрационное распределение определяли на масс-спектрометре с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС) на приборе Thermo Fisher Scientific iCAP Qc. Подробная методика анализа приведена в работе [21].

### Результаты и их обсуждение

В результатах проведенных исследований [21–26] показано, что образцы пород характеризуются различным содержанием органического углерода (Сорг). По данным SARA-анализа, в групповом составе экстрактов из исходных пород наблюдается высокое содержание смол и асфальтенов и низкое содержание насыщенных и ароматических УВ (табл. 1).

Воздействие СКВ на образцы пород № 1 и 2 из карбонатно-кремнистых отложений Ромашкинского и Тавельского месторождений приводит к увеличению содержания насыщенных УВ в экстрактах из данных пород более, чем в два раза; содержание смол и асфальтенов при этом снижается. Наряду

с жидкими продуктами в экстракте из образца № 1 присутствуют вещества типа карбенов/карбоидов.

Некоторые особенности выявляются в групповом составе экстрактов из низкоуглеродистого образца № 3 карбонатной породы из отложений Западно-Коробковской площади Бавлинского месторождения, в котором при снижении содержания насыщенных и ароматических УВ и асфальтенов увеличивается содержание смол (в 1.5 раза)

По данным ИСП-МС (рис. 2–4 и табл. 2), суммарное содержание МЭ в смолах не превышает 0.3%, в асфальтенах их содержание составляет 2%. Суммарное содержание всех МЭ в породах Ромашкинского, Тавельского и Бавлинского месторождений достигает 1.14, 0.23 и 0.38% соответственно. Наибольшее содержание МЭ в керогенах — 8%.

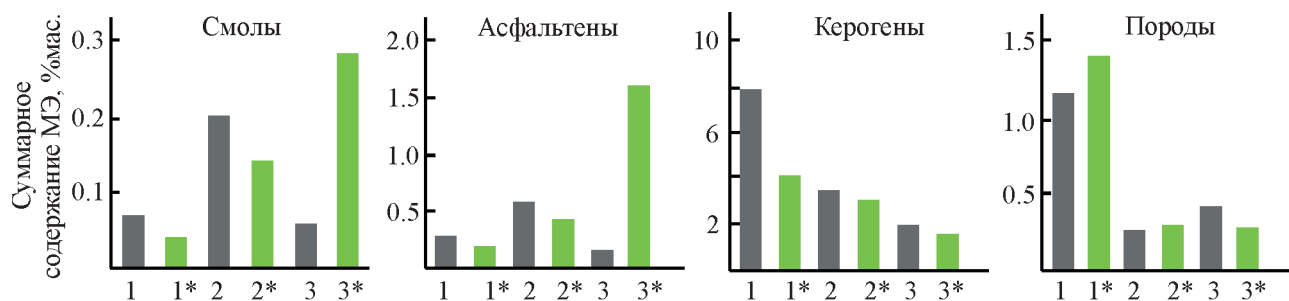
Согласно биогеохимической классификации горных пород, предложенной В.И. Вернадским [27] и В. В. Ковальский [28], МЭ были дифференцированы на три относительные группы: «биогенные», «радиоактивные» и «редкоземельные». «Биогенные» МЭ пород представлены рядом: Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Li, Cd, Sb, Ba, Mo, Ga, Ge, As, Se; «радиоактивные» МЭ — рядом: Cs, Rb, Sr, Zr, Nb, Hf, U, W, Re, Th, Pb, Bi, Th; «редкоземельные» МЭ — рядом: Ce, La, Nd, Gd, Pr, Dy, Sm, Yb, Er, Eu, Tb, Ho, Tm и Lu.

Наибольшие концентрации в исследованных образцах приходятся на следующие «биогенные» МЭ: Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Li, Cd, Sb, Ba, Mo, Ga, Ge, As и Se. Среди них преобладает ряд МЭ: Fe > Ti > Ni > Zn > V > Cr > Cu с концентрациями от 100 до 8600 ppm.

«Радиоактивные» МЭ: Cs, Rb, Sr, Zr, Nb, Hf, U, W, Re, Th, Pb, Bi и Th в исследованных образцах содержатся в меньших концентрациях (до 150 ppm). Наибольшее содержание среди МЭ этой группы

**Таблица 1.** Групповой состав экстрактов до и после опытов [21–26]

Образец	Групповой состав экстрактов, мас.%				
	насыщенные УВ	ароматические УВ	смолы	асфальтены	карбены/карбоиды
1. Чишминская площадь, Ромашкинское месторождение (1720 м)					
Исходный	14.81	19.17	37.00	29.02	отс.
374°C	33.91	14.33	13.49	23.78	14.49
2. Тавельское месторождение (1768 м)					
Исходный	10.09	20.99	47.78	21.14	отс.
374°C	21.39	25.61	35.89	17.11	отс.
3. Западно-Коробковская площадь, Бавлинское месторождение (1719 м)					
Исходный	23.60	15.04	35.22	26.14	отс.
374°C	17.83	7.69	52.97	21.50	отс.



**Рис. 2.** Суммарное содержание МЭ (кислород, углерод, водород, азот, фосфор, сера, кальций, магний, натрий и хлор) в смолах, асфальтенах, керогенах и породах до и после (\*) обработки образцов пород 1, 2 и 3 в СКВ при 374°C (22–24 МПа).

приходятся на  $Sr > Zr > U > Pb > Nb$ . Особенностью образца № 3 — низкоуглеродистой карбонатной породы Бавлинского месторождения — по сравнению с высокоуглеродистыми образцами № 1 и 2 является более высокое отношение «радиоактивных» и «редкоземельных» МЭ к «биогеогенным» — 0.08 против 0.03 для образца № 1 из Ромашкинского месторождения и 0.02 для образца № 2 из Тавельского месторождения).

Керогены содержат гораздо больше МЭ, чем породы, смолы и асфальтены, что связано с адсорбционной и комплексообразующей способностью керогена, позволяющей обогащать его Ni, Co, Cu, Zn и др. металлами [21]. Аномально высокие со-

держания Fe (1.39–7.38%) в составе керогенов свидетельствуют о сохранении железосодержащих минералов в их структурах. По данным РФА (рис. 5), в керогенах наибольшие концентрации приходятся на минералы пирит, ферригидрит, марказит и оксид железа по сравнению с карбонатными и кремнистыми минералами. Эти минералы образуют с керогеном органо-минеральные комплексы, плохо растворимы в кислотах.

В составе смол и асфальтенов (рис. 2) содержание МЭ самое низкое (0.06–0.20 и 0.12–0.57% соответственно). Наиболее высокие концентрации приходятся на V и Ni; эти МЭ входят в состав металлосодержащих порфириновых комплексов. Уда-

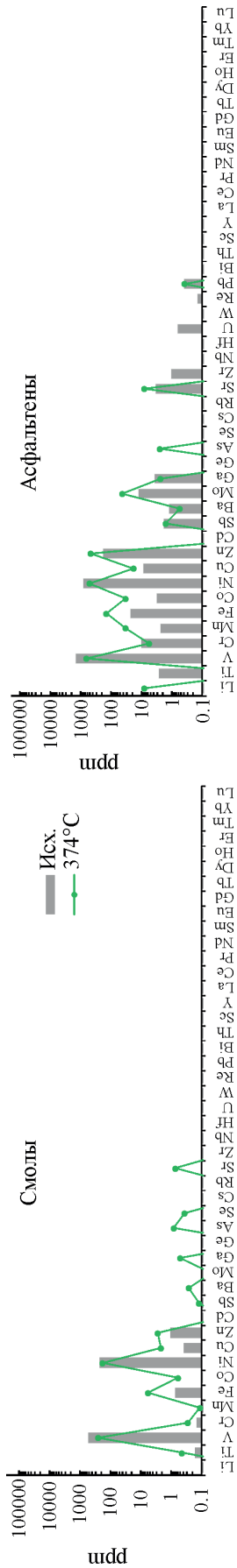
**Таблица 2.** Распределение МЭ\* в смолах, асфальтенах, керогенах и породах 1, 2 и 3 по группам до и после обработки в СКВ при 374°C и 22–24 МПа

Образец	Группа МЭ*	Концентрация МЭ в образцах** пород, ppm					
		1		2		3	
		исходный	374°C	исходный	374°C	исходный	374°C
Породы	Биогенные	11013.1	13758.5	2253.1	2753.5	3544.8	2821.5
	Радиоактивные	220.3	228	20.8	24.8	245.5	191.5
	Редкоземельные	122.3	131.3	27.6	28.9	26.9	18.5
Керогены	Биогенные	77802.7	38985.8	32838.6	28588.5	16657.8	13767.6
	Радиоактивные	189.5	304.5	62.7	164.5	243	514.2
	Редкоземельные	122.3	131.3	14.2	4.4	38.7	32.4
Смолы	Биогенные	739.4	439.4	1989.2	1382.2	604.3	2734.8
	Радиоактивные	0.1	0.9	0.3	2.2	6	72.7
	Редкоземельные	отс.	отс.	отс.	отс.	0.3	1.8
Асфальтены	Биогенные	2517	1891.1	5660.9	3943.3	1232.8	15745.8
	Радиоактивные	5.7	8.4	2.4	5.6	6.3	118.9
	Редкоземельные	0.1	0	0.4	0.2	0.4	4.1

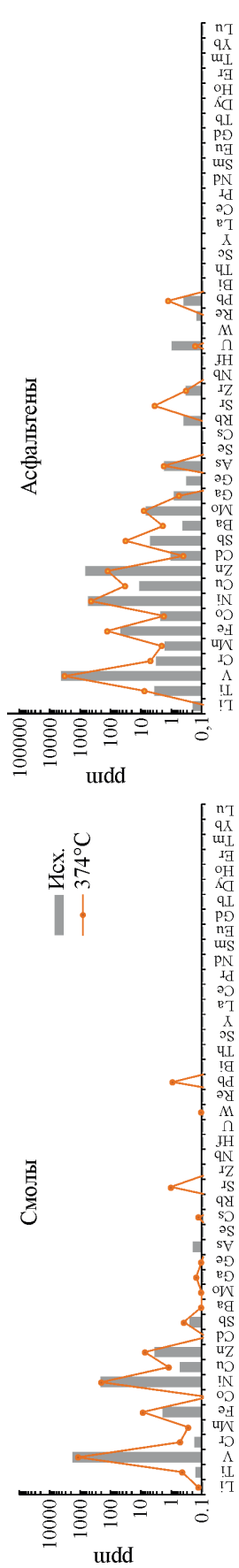
\* Разделение МЭ на «биогеогенные», «радиоактивные» и «редкоземельные» элементы осуществлено по принятой ранее биогеохимической классификации, предложенной В.В. Ковальским. [28].

\*\* Образцы: 1 — Чишминская площадь Ромашкинского месторождения (1720 м), 2 — Тавельское месторождение (1768 м), 3 — Западно-Коробковская площадь Бавлинского месторождения (1719 м).

1. Чишминская площадь Ромашкинского месторождения (1720 м)



2. Тавельское месторождение (1768 м)



3. Западно-Коробковская площадь Бавлинского месторождения (1719 м)

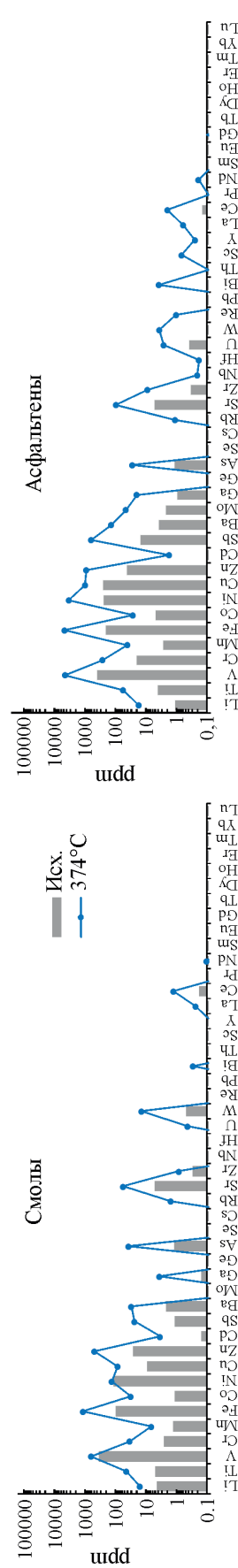


Рис. 3. Распределение МЭ в смолах и асфальтенах до и после обработки пород 1, 2 и 3 в СКВ при 374°C и 22–24 МПа

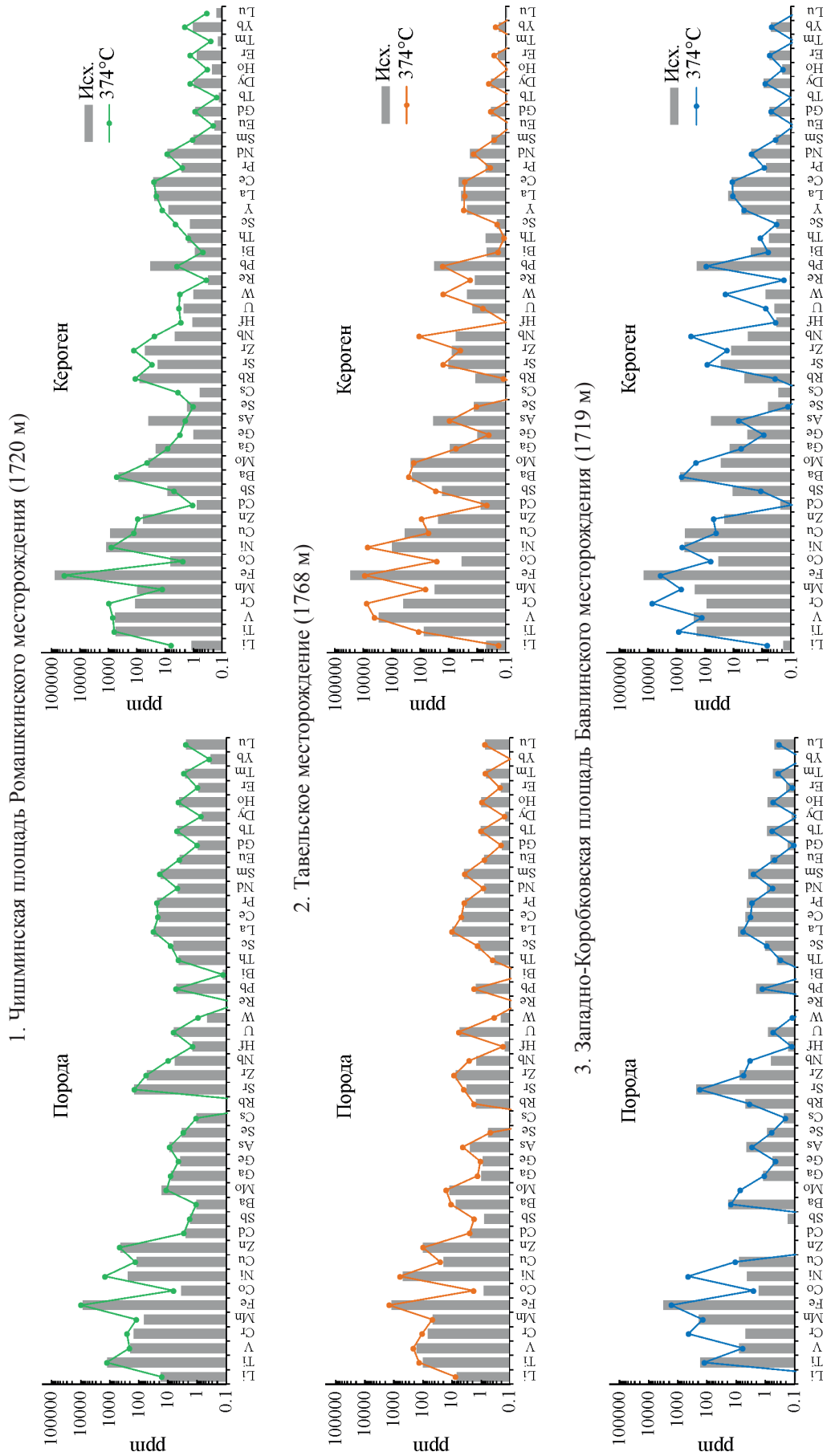


Рис. 4. Распределение МЭ в породах и керогенах до и после обработки пород 1, 2 и 3 в СКВ при 374°С и 22-24 МПа

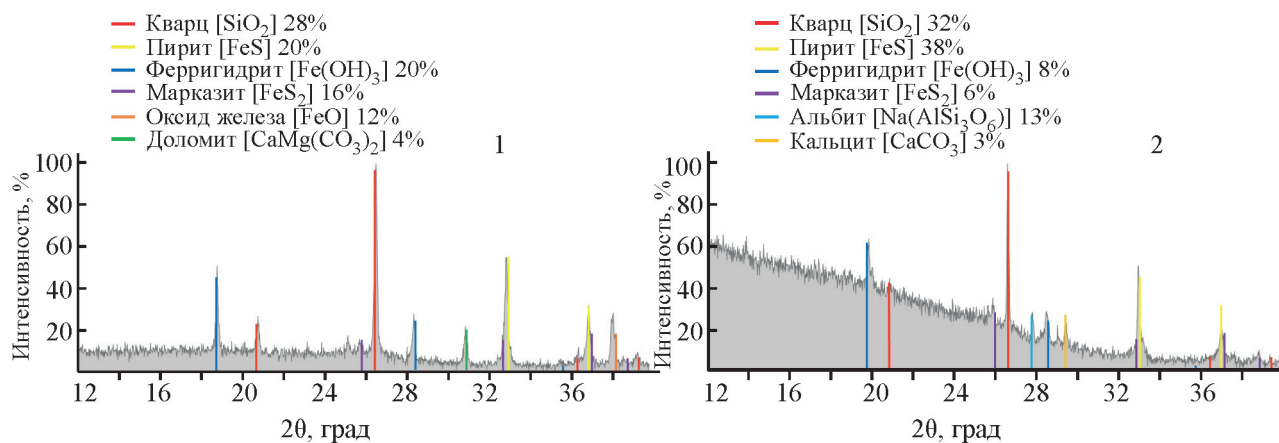


Рис. 5. Дифрактограммы и минеральный состав (в отн. %) керогенов из исходных образцов пород 1 и 2.

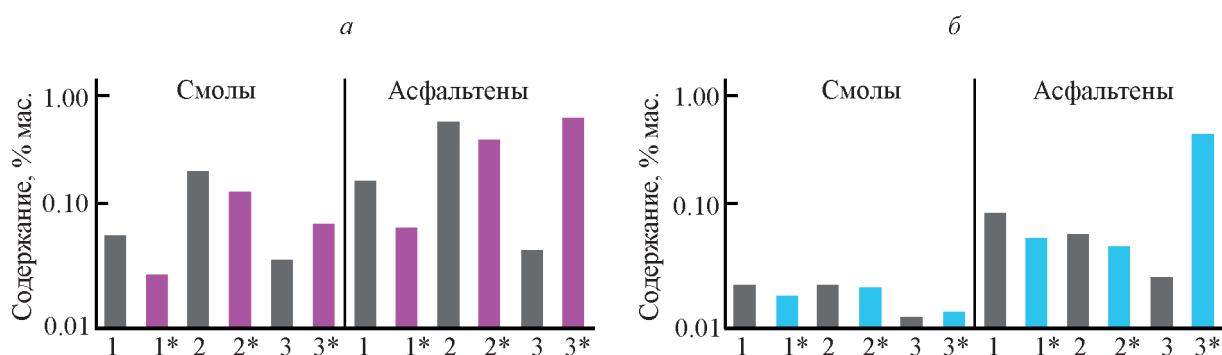


Рис. 6. Распределение V (а) и Ni (б) в смолах и асфальтенах образцов пород 1, 2 и 3 до и после (\*) обработки в СКВ при 374°C и 22-24 МПа

ление и утилизация соединений металлов из нефтей имеет важное значение как для повышения качества нефтепродуктов, так и для защиты окружающей среды от негативного воздействия токсичных оксидов.

Под воздействием СКВ в керогенах, независимо от типа вмещающих пород, снижается концентрация Fe, Cu, As, Se, Pb и Bi, а распределение остальных МЭ не носит закономерного характера. В составе преобразованных смол и асфальтенов из высокоуглеродистых образцов 1 и 2 снижается содержание V и Ni (рис. 6).

Вероятно, в процессе деметаллизации керогенов, смол и асфальтенов высокоуглеродистых пород № 1 и 2 высвобожденные металлы адсорбируются на минеральной поверхности пород, о чем свидетельствует увеличение суммарного содержания МЭ в их составах (рис. 2). Отличительной особенностью смол и асфальтенов образца № 3 является концентрирование МЭ: Li, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Sb, Ba, Ga, As, Rb, Sr, Zr, Nb, Hf, U, W, Re, Bi, Sc, Y, La, Ce и Nd (рис. 3). Выявленные особенности преобразования структуры смол, асфальтенов и керогенов доманиковых пород разных литологических типов, влияющие на качество извлекаемой нефти из

этих пород, необходимо учитывать при их разработке флюидными технологиями с применением СКВ.

### Заключение

Таким образом, отличительные особенности концентрирования и перераспределения МЭ в породах доманиковых отложений, отличающихся минеральным составом и содержанием ОВ в компонентах извлекаемой из них нефти, сохраняются и в продуктах преобразования данных пород под воздействием на них СКВ. В исследованных образцах пород, содержащих кероген, а также в высокомолекулярных компонентах нефти (смолах и асфальтенах) из семилукско-мендымских доманиковых отложений Ромашкинского, Тавельского и Бавлинского месторождений в высоких концентрациях содержатся ценные «биогенные», «редкоземельные» и «радиоактивные» металлы, которые могут быть объектом геолого-геохимических исследований и, в перспективе, возможно, промышленной разработки. Высокое содержание токсичных и радиоактивных МЭ в породах важно учитывать в процессах добычи сланцевой нефти из доманиковых толщ. Выявлено

снижение концентрации Fe, Cu, As, Se, Pb и Bi в керогенах пород всех типов, а также V и Ni в смолах и асфальтенах карбонатно-кремнистых пород. Напротив, в смолах и асфальтенах карбонатной породы отмечено увеличение содержания всех групп МЭ в результате перераспределения МЭ между жидкой и твердой фазами в породе.

Наличие в доманиковых породах в больших концентрациях металлов (Fe, V, Ni, Zn, Cu, Cr, Mn, Mo и др.), проявляющих каталитические свойства, может оказывать существенное влияние на процессы деструкции высокомолекулярных битуминозных компонентов и керогена данных пород при их разработке с применением термических и паротепловых технологий.

### Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации по соглашению № 075-15-2022-299 в рамках программы развития НЦМУ «Рациональное освоение запасов жидких углеводородов планеты».

### Информация об авторах

*Насырова Зухра Рамисовна*, аспирант, м.н.с., Институт геологии и нефтегазовых технологий, Казанский Федеральный университет

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1110-9752>;

*Каюкова Галина Петровна*, вед.н.с., докт.хим.н. Институт органической и физической химии им. А. Е. Арбузова ФИЦ КазНЦ РАН

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5707-7370>;

*Гареев Булат Ирекович*, инженер-исследователь, Институт геологии и нефтегазовых технологий, Казанский Федеральный университет

ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-7346-3722>;

*Ескин Алексей Александрович*, кандидат геолого-минералогических наук, доцент, Институт геологии и нефтегазовых технологий, Казанский Федеральный университет

ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-7133-2710>

*Вахин Алексей Владимирович*, кандидат технических наук, старший научный сотрудник, Институт геологии и нефтегазовых технологий, Казанский Федеральный университет

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5168-7063>.

### Список литературы

1. *Ступакова А. В., Калмыков Г. А., Коробова Н. И., Фадеева Н. П., Гатовский Ю. А., Чупахина В. В., Петракова Н. Н., Мифтахова А. А.* Доманиковые отложения Волго-Уральского бассейна — типы разреза, условия формирования и перспективы нефтегазоносности // Георесурсы. 2017. С. 112–124. <http://doi.org/10.18599/grs.19.12> [Stoupakova A. V., Kalmykov G. A., Korobova N. I., Fadeeva N. P., Gatovskii Yu. A., Suslova A. A., Sautkin R. S., Pronina N. V., Bolshakova M. A., Zavyalova A. P., Chupakhina V. V., Petrakova N. N., Miftakhova A. A. Oil-Domanic deposits of the Volga-Ural basin – types of section, formation conditions and prospects of oil and gas potential. // Georesources. 2017. Special Issue. Part 1. P. 112–124. <http://doi.org/10.18599/grs.19.12>]
2. *Хисамов Р. С., Базаревская Г. Г., Михайлова О. В., Подовалов В. Б.* Доманиковые продуктивные отложения Татарстана — аналог «сланцевых плев» США // Недропользование XXI век. 2016. № 3. С. 82–91 [Khislamov R. S., Bazarevskaya G. G., Mikhailova O. V., Podavalov V. B. Domanik pay zones in Tatarstan as analogs of shale plays in USA. Subsoil Use Xxi Century. 2016. N 3. P. 82–91].
3. *Ананьев В. В., Смелков В. М., Пронин Н. В.* Прогнозная оценка ресурсной базы мендым-доманиковых отложений как основного источника углеводородного сырья центральных районов Волго-Уральской нефтегазоносной провинции // Геология нефти и газа. 2007. № 1. С. 32–38.
4. *Пуланова С. А., Нукунов Д.* Оценка микроэлементного состава сланцевых формаций // Актуальные проблемы нефти и газа. 2019. Т. 24. № 1. С. 20. <https://doi.org/10.29222/ipng.2078-5712.2019-24.art5> [Punanova S. A., Nukonov D. Estimation of the trace element composition of shale formations // Actual Probl. Oil Gas. 2019. V. 24. N 1. P. 20.
5. *Надиров Н. К., Котова А. В., Камьянов В. Ф., Титов В. И., Алешин Г. Н., Солодухин В. П., Бакирова С. Ф., Глухов Г. Г., Корябина Н. М.* Новые нефти Казахстана и их использование: Металлы в нефтях // Алма-Ата: Наука, 1984. 448 с.
6. *Готтх Р. П., Грунис Е. Б., Писоцкий Б. И.* Роль эндогенных флюидных систем в формировании нефтеносности доманиковых отложений Волго-Урала по результатам геолого-геофизических и геохимических исследований // Геология нефти и газа. 2017. № 2. С. 60–70.
7. *Иванов К. С., Ерохин Ю. В., Ронкин Ю. Л., Плотникова И. Н., Каюкова Г. П.* Неорганическая геохимия нефти Ромашкинского месторождения-первые результаты исследований методом ICP-MS // Углеводородный потенциал фундамента молодых и древних платформ. 2006. С. 100–103.
8. *Бабаев Ф. Р., Пуланова С. А.* Геохимические аспекты микроэлементного состава нефтей. Недра, 2014. 181 с.
9. *Пуланова С. А.* Микроэлементный состав каустобиолитов и процессы нефтегенерации — от гипотезы Д. И. Менделеева // Георесурсы. 2020. Т. 22. № 2. С. 45–55. <https://doi.org/10.18599/grs.2020.2.45-55> [Punanova S. A. The microelement composition of caustobioliths and oil generation processes — from



- the D.I. Mendeleev's hypothesis to the present day // *Georesources*. V. 22. N 2. P. 45–55. <https://doi.org/10.18599/grs.2020.2.45-55>
10. *Серебрянникова О. В., Филиппова Т. Ю., Красноярова Н. А.* Взаимосвязь состава алканов и металлопорфиринов нефтей и органического вещества пород юго-востока Западной Сибири как отражение условий формирования нефтематеринских толщ // *Нефтехимия*. 2003. V. 43. № 3. С. 163–167 [*Serebrennikova O. V., Filippova T. Y., Krasnoyarova N. A.* Interrelation between the composition of alkanes and metalloporphyrins in crude oils and rock organic matter as a reflection of formation conditions of oil-bearing strata in the southeast of West Siberia // *Petrol. Chemistry*. 2003. V. 43. N 3. P. 145–149].
  11. *Якубов М. Р., Синяшин К. О., Абилова Г. Р., Тазеева Э. Г., Милордов Д. В., Якубова С. Г., Борисов Д. Н., Грязнов П. И., Миронов Н. А., Борисова Ю. Ю.* Дифференциация тяжелых нефтей по содержанию ванадия и никеля в асфальтенах и смолах // *Нефтехимия*. 2017. Т. 57. № 5. С. 525–531. <https://doi.org/10.7868/S0028242117050197> [*Yakubov M. R., Sinyashin K. O., Abilova G. R., Tazeeva E. G., Milordov D. V., Yakubova S. G., Borisov D. N., Gryaznov P. I., Mironov N. A., Borisova Yu. Yu.* Differentiation of heavy oils according to the vanadium and nickel content in asphaltenes and resins. *Petrol. Chemistry*. 2017. V.57. N 10. P. 849–854. <https://doi.org/10.1134/S096554411710019X>].
  12. *Пуланова С. А., Родкин М. В.* Сравнение вклада разнотемпературных геологических процессов в формирование микроэлементного облика каустобиолитов // *Георесурсы*. 2019. Т. 21. № 3. С. 14–24. <https://doi.org/10.18599/grs.2019.3.14-24> [*Punanova S. A., Rodkin M. V.* Comparison of the contribution of differently depth geological processes in the formation of a trace elements characteristic of caustobiolites // *Georesources*. 2019. V. 21. N 3. P. 14–24. <https://doi.org/10.18599/grs.2019.3.14-24>].
  13. *Миннегалиева А. М., Каюкова Г. П., Вандюкова И. И., Морозов В. И., Хасанова Н. М.* Геохимические особенности нефтей по разрезу продуктивных комплексов Березовской площади Ромашкинского месторождения // *Технологии нефти и газа*. 2007. № 2. С. 66–76.
  14. *Готтих Р. П., Писоцкий Б. И., Журавлев Д. З.* Геохимические особенности нефти различных регионов и возможный источник металлов в ней // *Доклады Академии наук*. 2008. Т. 422. № 1. С. 88–92.
  15. *Xu J. bing, Cheng B., Deng Q., Liang Y. gan, Faboya O. L., Liao Z. wen.* Distribution and geochemical significance of trace elements in shale rocks and their residual kerogens // *Acta Geochimica*. Science Press. 2018. V. 37. N 6. P. 886–900. <https://doi.org/10.1007/s11631-018-0297-0>
  16. *Мухаметшин Р. З., Пуланова С. А.* Геохимические особенности нефтей Урало-Поволжья в связи с условиями формирования месторождений // *Геология нефти и газа*. 2011. № 4. С. 74–83 [*Mukhametshin R. Z., Punanova S. A.* Geochemical features of oils of Ural-Povolzhie in view of field formation conditions // *Geology of Oil and Gas*. 2011. V. 4. P. 74–83.
  17. *Ананьев В. В., Смелков В. М., Пронин Н. В.* Прогнозная оценка ресурсной базы мендым-доманиковых отложений как основного источника углеводородного сырья центральных районов Волго-Уральской нефтегазоносной провинции // *Геология нефти и газа*. 2007. № 1. С. 32–38.
  18. *Маганов Н. У., Хисамов Р. С., Базаревская В. Г., Зиятдинов А. Г., Михайлова О. В., Подавалов В. Б.* Альтернативные методы разработки доманиковых отложений // *Сборник научных трудов ТатНИПИнефть*. 2016. С. 35–42.
  19. *Хисамов Р. С., Закиров И. С., Захарова Е. Ф., Базаревская В. Г., Абусалимова Р. Р., Тимиров Д. А.* Опыт изучения и освоения доманиковых отложений на примере Бавлинского месторождения республики Татарстан // *Нефтяное хозяйство*. 2018. Т. 11. С. 68–71. <https://doi.org/10.24887/0028-2448-2018-11-78-83> [*Khisamov R. S., Zakirov I. S., Zakharova E. F., Bazarevskaya V. G., Abusalimova R. R., Timirov D. A.* Experience of studying and development of Domanic deposits on the example of Bavlinskoye field of the Republic of Tatarstan (Russian) // *Oil Industry J*. 2018. V. 11. P. 78–83. <https://doi.org/10.24887/0028-2448-2018-11-78-83>
  20. *Каюкова Г. П., Михайлова А. Н., Косачев И. П., Ескин А. А., Морозов В. И.* Влияние природных минералов — пирита и гематита на преобразование органического вещества доманиковой породы в гидротермальных процессах // *Нефтехимия*. 2019. Т. 59. № 1. С. 28–38. <https://doi.org/10.1134/S0028242119010088> [*Kayukova G. P., Mikhailova A. N., Kosachev I. P., Eskin A. A., Morozov V. I.* Effect of the natural minerals pyrite and hematite on the transformation of Domanic rock organic matter in hydrothermal processes // *Petrol. Chemistry*. 2019. V. 59. N 1. P. 24–33. <https://doi.org/10.1134/S0028242119010088>].
  21. *Nasyrova Z. R., Kayukova G. P., Shunina E. N., Islamova G. G., Batalin G. A., Morozova E. V., Vakhin A. V., Nurgaliev D. K.* Thermal decomposition of kerogen in high-carbon domanic rock of the romashkino oilfield in sub- and supercritical water // *Energy & Fuels*. 2022. V. 36. N 7. P. 3549–3562. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.1c04415>
  22. *Nasyrova Z. R., Kayukova G. P., Gareev B. I., Morozov V. P., Vakhin A. V.* The effect of supercritical water on conversion of resins, asphaltenes and kerogens in rocks of different lithofacies of Domanic deposits of Tatarstan // *Fuel*. 2022. V. 329. Article number 125429. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.125429>
  23. *Nasyrova Z. R., Kayukova G. P., Onishchenko Y. V., Morozov V. P., Vakhin A. V.* Conversion of high-carbon Domanic Shale in sub-and supercritical water // *Energy & Fuels*. 2020. V. 34. N 2. P. 1329–1336. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b03130>

24. *Насырова З. Р., Каюкова Г. П., Вахин А. В., Гареев Б. И., Ескин А. А.* Процессы преобразования высокоуглеродистых компонентов органического вещества доманиковой породы в суб-и сверхкритическом водном флюиде // *Петролеомика*. 2021. Т. 1. № 1. С. 91–107. <https://doi.org/10.1134/S0965544121060062> [*Nasyrova Z. R., Kayukova G. P., Vakhin A. V., Gareev B. I., Eskin A. A.* Transformation of carbon-rich organic components of a domanic rock in sub- and supercritical aqueous fluids // *Petrol. Chemistry*. 2021. V. 61. N 5. P. 608–623. <https://doi.org/10.1134/S0965544121060062>].
- [25. *Kayukova G. P., Mikhailova A. N., Nasyrova Z. R., Vahin A. V.* Hydrothermal transformations of organic matter of the rocks Domanic sediments of Tatarstan into shale oil. М.: GEOS, 2022. 328 p. <https://doi.org/10.34756/GEOS.2021.16.37866>
26. *Nasyrova Z. R., Kayukova G. P., Vakhin A. V., Djimasbe R., Chemojanov A. E.* Heavy Oil hydrocarbons and kerogen destruction of carbonate–siliceous domanic shale rock in sub- and supercritical water // *Processes*. 2020. V. 8. N 7. Article number — 800. <https://doi.org/10.3390/pr8070800>
27. *Vernadsky V. I.* Essays on geochemistry // *Selected Works*. 1934. V. 1. P. 425.
28. *Ковальский В. В.* Проблемы биогеохимии микроэлементов и геохимической экологии. Избранные труды. Отв. ред. Л.К. Эрнст; сост. Ю.В. Ковальский. М.: Россельхозакадемия, 2009. 357 с.